

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 551 650 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92121984.6

(51) Int. Cl.⁵: **A01N 25/32, A01N 43/80,
A01N 43/653, A01N 43/56,
A01N 43/42, A01N 35/06**

(22) Anmeldetag: 24.12.92

(30) Priorität: 31.12.91 DE 4143253

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.07.93 Patentblatt 93/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

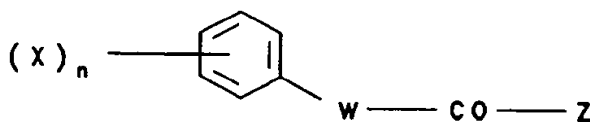
(72) Erfinder: Ort, Oswald, Dr.
Eppenhainerstrasse 14
W-6246 Glashuetten 2(DE)
Erfinder: Willms, Lothar, Dr.
Lindenstrasse 17
W-5416 Hilscheid(DE)
Erfinder: Zeiss, Hans-Joachim, Dr.

Auf der Krautweide 4
W-6231 Sulzbach/Ts.(DE)
Erfinder: Müller, Stephan, Dr.
In den Padenwiesen 45
W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)
Erfinder: Stark, Herbert, Dr.
Gimbacher Tann 15
W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)
Erfinder: Schütze, Rainer, Dr.
Pfahlgrabenstrasse 50
W-6270 Idstein/Ts.(DE)
Erfinder: Bauer, Klaus, Dr.
Doorner Strasse 53d
W-6450 Hanau(DE)
Erfinder: Bieringer, Hermann, Dr.
Eichenweg 26
W-6239 Eppstein/Ts.(DE)

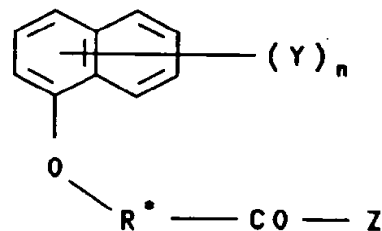
(54) Kombinationen aus Herbiziden und pflanzenschützenden Stoffen.

(57) Herbizid-Safener-Kombinationen aus

- A) Herbiziden aus der Gruppe der 2-acylierten 1,3-Dicarbonylverbindungen oder deren Salzen, und
B) Safenern B1 und/oder B2



(B1)



(B2)

wie sie in Anspruch 1 definiert sind,

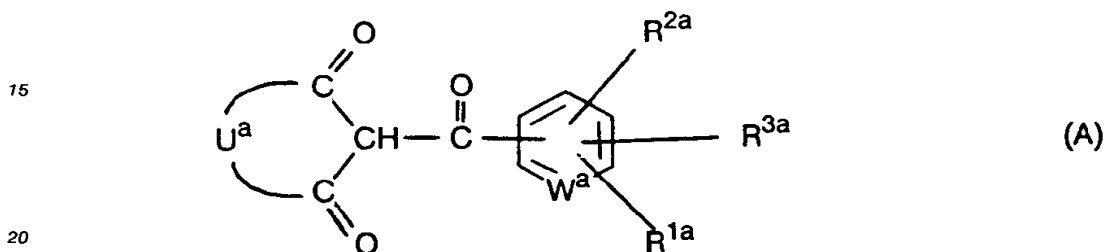
EP 0 551 650 A2

eignen sich für die Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen wie Getreide, Mais und Reis.

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Einige neuere herbizide Wirkstoffe haben sehr gute Wirksamkeiten und Selektivitäten und können gegen ein weites Spektrum verschiedener Unkräuter und/oder Ungräser in speziellen Kulturpflanzenbeständen wie Sojabohne, Mais, Reis oder Getreide eingesetzt werden. Andere Kulturpflanzen jedoch werden durch diese Herbizide geschädigt, so daß der Einsatz in solchen Kulturen gar nicht möglich ist oder doch nur in geringen Aufwandmengen, die nicht die optimale breite herbizide Wirksamkeit gewährleisten.

Solche Herbizide, deren Einsatzmöglichkeit beschränkt ist, sind beispielsweise einige Herbizide aus der Gruppe der 2-acylierten cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen der Formel A oder deren Salze,



worin

- R^{1a} und R^{3a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, CN , NO_2 , $S(O)_m R^{11a}$, $NR^{12a} R^{13a}$, $NR^{14a} C(O) R^{15a}$, $C(O) R^{16a}$ oder $OCH_2 CH_2 OR^{21a}$,
- R^{2a} Halogen, CM , NO_2 , Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy, $S(O)_p R^{10a}$, $-O-S(O)-R^{10a}$, $N(R^{20a})-S(O)_2 R^{19a}$,
- W^a Stickstoff oder CH ,
- R^{10a} Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy,
- R^{11a} Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl oder Benzyl, wobei die letzten zwei Reste am Phenylring unsubstituiert oder substituiert sind, oder $NR^{17a} R^{18a}$,
- R^{12a} , R^{13a} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl,
- R^{14a} Alkyl oder Wasserstoff,
- R^{15a} Alkyl oder Wasserstoff,
- R^{16a} Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy,
- R^{17a} , R^{18a} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl,
- R^{19a} , R^{20a} unabhängig voneinander Alkyl oder Halogenalkyl,
- R^{21a} Wasserstoff oder Alkyl,
- p null oder eins und
- U^a und die daran gebundene Gruppe der Formel $-CO-CH-CO-$ zusammen einen Ring mit 5 bis 6 Ringgliedern bedeuten, der carbocyclisch oder heterocyclisch ist und neben den beiden Oxo-Gruppen nicht substituiert oder aber substituiert ist,

bedeuten.

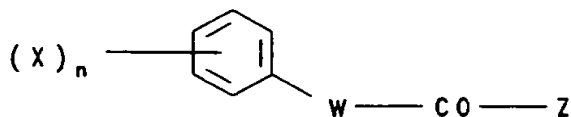
Die Herbizide der Formel A oder deren Salze sind Hemmstoffe der Chlorophyll- bzw. der Carotinoidbiosynthese in Pflanzen. Nach Behandlung der Pflanzen mit solchen Wirkstoffen zeigen sich Aufhellungen und Weißchlorosen an den Blättern, die nach und nach die ganze Pflanze erfassen und zum Absterben bringen (vergleiche Weed Technology, 1990, Vol. 4, Seiten 731-738; WSSA Abstracts, Vol. 31, 1991, Meeting WSSA Febr. 4-7, Abstr. 33, Seite 11; DE-A-4107141).

Viele Herbizide der Formel A oder deren Salze (Verbindungen A) können nicht selektiv oder zumindest nicht in ausreichend hohen Dosierungen selektiv in Getreidekulturen und/oder in Mais eingesetzt werden, weil diese Kulturpflanzen zumindest in den erwünschten Dosierungen, die für eine breite herbizide Wirksamkeit gegen Unkräuter und Ungräser erforderlich sind, geschädigt werden.

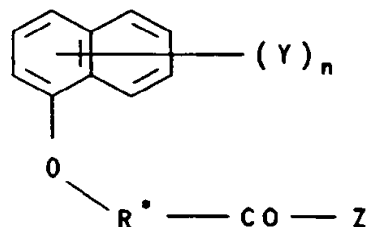
Für Verbindungen A wurde bereits der Einsatz von herbiziden Antidots (Safenern), wie z. B. Chlor- oder Bromessigsäureamiden, Dichloressigsäureamiden, Thiazolidinen, M-Phenylcarbamaten, N-Phenylsulfonylcarbamaten und 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid bekannt (vgl. EP-A-298679 und EP-A-298680). In einigen Fällen kann die Kulturpflanze, wie z. B. Weizen, vor der schädigenden Wirkung der Herbizide geschützt werden (vgl. EP-A-298680, Tab. X, S 48).

Ganz unerwartet haben nun experimentelle Arbeiten gezeigt, daß Kulturpflanzen, wie z. B. Weizen, Gerste, Mais oder Reis, vor unerwünschten Schäden der Herbizide der Formel A oder deren Salze (Verbindungen A) geschützt werden können, wenn sie zusammen mit bestimmten Verbindungen (B), ausgebracht werden, die als herbizide Antidots oder Safener wirken.

- Gegenstand der Erfindung sind daher herbizide Mittel, welche
- A) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe der 2-acylierten 1,3-Dicarbonylverbindungen der genannten Formel A oder deren Salze, sowie
- B) eine oder mehrere Verbindungen der Formeln B1 und B2,



(B 1)

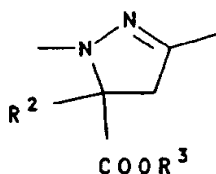


(B 2)

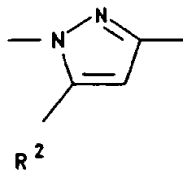
worin

- X Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder C₁-C₄-Halogenalkyl ist,
- Y Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder C₁-C₄-Halogenalkyl ist,
- R' eine C₁-C₂-Alkylkette, die noch mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiert sein kann, vorzugsweise -CH₂- ist,
- Z OR¹, SR¹ oder NR¹R, vorzugsweise einen Rest der Formel OR¹, NHR¹ oder N(CH₃)R¹, insbesondere der Formel OR¹ ist,
- R unabhängig von R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Phenyl oder substituiertes Phenyl ist oder
- R und R¹ gemeinsam mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen bedeuten, der unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist,
- R¹ unabhängig von R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl ist,
- wobei jeder vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkynyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy, Cyano, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, (C₁-C₈-Alkoxy)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkenyloxy)-carbonyl, (C₁-C₈-Alkylthio)carbonyl, (C₂-C₈-Alkynyloxy)-carbonyl, (C₁-C₈-Alkyl)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkenyl)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkynyl)-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)-C₁-C₆-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkylimino)-C₁-C₆-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkoxyimino)-C₁-C₆-alkyl, (C₁-C₈-Alkyl)-carbonylamino, (C₂-C₈-Alkenyl)-carbonylamino, (C₂-C₈-Alkynyl)-carbonylamino, Aminocarbonyl, (C₁-C₈-Alkyl)-aminocarbonyl, Di-(C₁-C₆-alkyl)-aminocarbonyl, (C₂-C₆-Alkenyl)-aminocarbonyl, (C₂-C₆-Alkynyl)-aminocarbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)-carbonylamino, (C₁-C₈-Alkyl)-aminocarbonylamino, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO₂, C₁-C₄-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C₂-C₆-Alkenyl)-carbonyloxy, (C₂-C₆-Alkynyl)-carbonyloxy, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl-(C₁-C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₆-alkoxy, Phenoxy-(C₁-C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₆-alkyl)-carbonylamino, wobei die letztgenannten 9 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR'₃, -OSiR'₃, (R')₃Si-C₁-

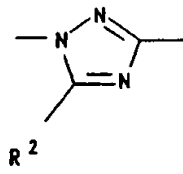
C₆-alkoxy, -CO-O-NR'₂, -O-N = CR'₂, -N = CR'₂, -O-NR'₂, -CH(OR')₂ und -O-(CH₂)_m-CH(OR')₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C₂-C₆-Alkylenkette und m = 0 bis 6 bedeuten, und einen Alkoxyrest der Formel R''O-CR'''(OR'')-C₁-C₆-alkoxy, worin die R'' unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen eine C₁-C₆-Alkylengruppe und R''' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, substituiert ist, eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 ist und ein divalent heterocyclischer Rest mit 5 Ringatomen der Formel W1 bis W4 ist,



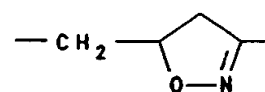
(W1)



(W2)



(W3)



(W4)

worin

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Haloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und

R³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Haloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl sind,

in einer wirksamen Menge enthalten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in den Verbindungen der Formeln B1 und B2

R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl ist, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder ein- oder zweifach, vorzugsweise bis zu einfach durch Reste aus der Gruppe enthaltend Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkynyloxy, Mono- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-amino, (C₁-C₄-Alkoxy)-carbonyl, (C₂-C₄-Alkenyloxy)-carbonyl, (C₂-C₄-Alkynyloxy)-carbonyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, (C₂-C₄-Alkenyl)-carbonyl, (C₂-C₄-Alkynyl)-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)-C₁-C₄-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkylimino)-C₁-C₄-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkoxyimino)-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenyl-(C₁-C₄-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₄-alkoxy, Phenoxy-(C₁-C₄-alkoxy)-carbonyl, wobei die letztgenannten 6 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR'₃, -O-N = CR'₂, -N = CR'₂ und -O-NR'₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C₄-C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist.

Von besonderem Interesse sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in den Verbindungen der Formeln B1 und B2

X Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₂-Halogenalkyl, und

Y Halogen, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₂-Halogenalkyl,

bedeuten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in den Verbindungen der Formel B1

X Wasserstoff, Halogen, Nitro oder C₁-C₄-Halogenalkyl ist,

n eine Zahl von 1 bis 3 ist,

Z ein Rest der Formel OR¹ ist,

R¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₇-Cycloalkyl ist,

wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen oder ein- oder zweifach, vorzugsweise unsubstituiert oder einfach, durch Reste aus der Gruppe Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, (C₁-C₄-Alkoxy)-carbonyl, C₂-C₆-Alkenyloxy-carbonyl, (C₂-C₆-Alkenyloxy)-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)-C₁-C₄-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkylimino)-C₁-C₄-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkoxyimino)-C₁-C₄-alkyl, und Reste der Formeln -SiR'³, -O-N = CR'², -N = CR'² und -O-NR'², worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder paarweise eine C₄-C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist,

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl oder Phenyl ist und

R³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Haloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl ist.

Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in den Verbindungen der Formel B2

Y Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkyl und n eine Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise (Y)_n = 5-Cl,

Z ein Rest der Formel OR¹,

R* CH₂ und

R¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Haloalkyl oder (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, 1-(Hydroxyimino)-C₁-C₄-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkylimino)-C₁-C₃-alkyl, 1-(C₁-C₂-Alkoxyimino)-C₁-C₃-alkyl, vorzugsweise C₁-C₈-Alkyl,

bedeuten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel B1, worin

W W1,

X H, Halogen oder C₁-C₂-Halogenalkyl und n = 1-3, insbesondere (X)_n = 2,4-Cl₂,

Z ein Rest der Formel OR¹,

R¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, Tri-(C₁-C₂-alkyl)-silyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl,

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder C₃-C₇-Cycloalkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, und

R³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl oder Tri-(C₁-C₂-alkyl)-silyl, vorzugsweise H oder C₁-C₄-Alkyl,

bedeuten.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel B1, worin

W W2,

X H, Halogen oder C₁-C₂-Halogenalkyl und n = 1-3, insbesondere (X)_n = 2,4-Cl₂,

Z ein Rest der Formel OR¹,

R¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, Tri-(C₁-C₂-alkyl)-silyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl und

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

bedeuten.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel B1, worin

W W3,

X H, Halogen oder C₁-C₂-Halogenalkyl und n = 1-3, insbesondere (X)_n = 2,4-Cl₂,

Z ein Rest der Formel OR¹,

R¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, Tri-(C₁-C₂-alkyl)-silyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl und

R² C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Haloalkyl, vorzugsweise C₁-Haloalkyl,

bedeuten.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel B1, worin

- W W4,
 X Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, vorzugsweise CF₃, oder C₁-C₄-Alkoxy,
 n 1 bis 3,
 Z ein Rest der Formel OR¹,
 R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder (C₁-C₄-Alkoxy)-carbonyl-C₁-C₄-alkyl, vorzugsweise ein Rest der Formel (C₁-C₄-Alkoxy)-CO-CH₂-, (C₁-C₄-Alkoxy)-CO-C(CH₃)H-, HO-CO-CH₂ oder HO-CO-C(CH₃)-H,
 H,

bedeuten.

In den Formeln sind Alkyl, Alkenyl und Alkynyl geradkettig oder verzweigt; entsprechendes gilt für substituierte Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste wie Haloalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy-carbonyl etc.; Alkyl bedeutet z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, t- und 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en und 1-Methyl-but-2-en; Alkynyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in; Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, besonders Fluor oder Chlor; Haloalkyl, -alkenyl und -alkynyl bedeuten durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkynyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, CF₃CH₂O; gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist Phenyl oder substituiertes Phenyl; substituiertes Phenyl ist Phenyl, das ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Die Verbindungen der Formel B1 sind aus EP-A-0333131 (ZA-89/1960), EP-A-0269806 (US-A-4,891,057), EP-A-0346620 (AU-A-89/34951), WO-91/08202 (Internationale Patentanmeldung PCT/EP 90/01966) und WO-91/07874 (Internationale Patentanmeldung Nr. PCT/EP 90/02020) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel B2 sind aus EP-A-94349 (US-A4,902,340), EP-A-0191736 (US-A-4,881,966) und der Deutschen Patentanmeldung P 4041121.4 (EP-A-0492366, ZA-91/9981) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

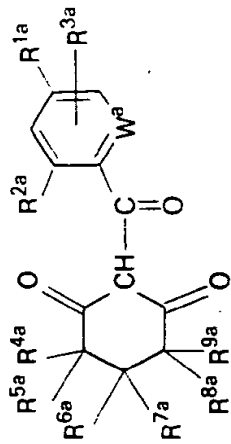
Als Verbindungen A eignen sich erfindungsgemäß 2-acylierte cyclische 1,3-Dicarbonylverbindungen oder deren Salze, die erst in Kombination mit Verbindungen des Typs B günstig in Getreidekulturen, Reis und/oder Mais eingesetzt werden können, weil sie alleine ohne Safener vom Typ B die Kulturpflanzen zu stark schädigen.

Von Interesse sind z. B. erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen der obengenannten Formel A oder deren Salze, worin

- R^{1a} und R^{3a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, CN, NO₂, S(O)_mR^{11a}, NR^{12a}R^{13a}, NR^{14a}C(O)R^{15a}, C(O)R^{16a}, OCH₂CH₂OR^{21a},
 R^{2a} Halogen, CN, NO₂, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, S(O)_pR^{10a}, -O-S(O)₂R^{10a}, N(R^{20a})-S(O)₂R^{19a},
 W^a Stickstoff oder CH,
 U^a eine divalente Gruppe der Formel -X^a-(Y)_n-Z^a,
 X^a CR^{4a}R^{5a} oder N-R^{22a},
 Y^a CR^{6a}R^{7a}, Carbonyl, Sauerstoff, Schwefel, N-R^{23a} oder C = CH₂,
 Z^a CR^{8a}R^{9a}, N-R^{24a}, Sauerstoff oder Schwefel,
 R^{4a}, R^{5a}, R^{6a}, R^{7a}, R^{8a} und R^{9a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, [(C₁-C₄)-Alkoxy]-carbonyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder Phenyl, wobei die letztgenannten 5 kohlenwasserstoffhaltigen Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sind,
 R^{10a} (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy,
 R^{11a} (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl oder NR^{17a}R^{18a},
 R^{12a}, R^{13a} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

	R ^{14a}	Wasserstoff oder (C ₁ -C ₄)-Alkyl,
	R ^{15a}	Wasserstoff oder (C ₁ -C ₄)-Alkyl,
	R ^{16a}	Wasserstoff, (C ₁ -C ₄)-Alkyl, (C ₁ -C ₄)-Halogenalkyl oder (C ₁ -C ₄)-Alkoxy,
	R ^{17a} , R ^{18a}	unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C ₁ -C ₄)-Alkyl,
5	R ^{19a} , R ^{20a}	unabhängig voneinander (C ₁ -C ₄)-Alkyl oder (C ₁ -C ₄)-Halogenalkyl,
	R ^{21a} , R ^{22a} , R ^{23a} und R ²⁴	^a unabhängig voneinander H oder (C ₁ -C ₄)-Alkyl und
	m, n und p	unabhängig voneinander null oder eins bedeuten.
	Bevorzugt sind erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen der genannten Formel oder deren Salze,	
	worin	
10	R ^{1a} und R ^{3a}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, -SO ₂ R ^{11a} , NR ^{12a} R ^{13a} , -N(CH ₃)-C(O)R ^{15a} , [(C ₁ -C ₄)-Alkoxy]-carbonyl, (C ₁ -C ₂)-Alkyl, (C ₁ -C ₂)-Alkoxy, OCH ₂ CH ₂ OR ^{21a} , (C ₁ -C ₂)-Halogenalkyl, (C ₁ -C ₂)-Halogenalkoxy oder (C ₁ -C ₂)-Alkylthio,
	R ^{2a}	Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, S(O) _p R ^{10a} , (C ₁ -C ₃)-Alkyl, (C ₁ -C ₂)-Alkoxy, (C ₁ -C ₃)-Halogenalkyl oder (C ₁ -C ₂)-Halogenalkoxy,
15	U ^a	eine divalente Gruppe der Formel -X ^a -(Y) _n -Z ^a ,
	W ^a	Stickstoff oder CH,
	X ^a	CR ^{4a} R ^{5a} oder N-R ^{22a} ,
	Y ^a	CR ^{6a} R ^{7a} , Carbonyl, Sauerstoff, Schwefel, N-R ^{23a} oder C = CH ₂ ,
20	Z ^a	CR ^{8a} R ^{9a} , N-R ^{24a} , Sauerstoff oder Schwefel,
	R ^{4a} , R ^{5a} , R ^{6a} , R ^{7a} , R ^{8a} und R ^{9a}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, (C ₁ -C ₃)-Alkyl, (C ₄ -C ₆)-Cycloalkyl, (C ₁ -C ₂)-Alkylthio und Phenyl, wobei die letztgenannten 4 kohlenwasserstoffhaltigen Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sind und
25	R ^{21a} , R ^{22a} , R ^{23a} und R ^{24a}	unabhängig voneinander (C ₁ -C ₄)-Alkyl bedeuten
	sowie R ^{10a} , R ^{11a} , R ^{12a} , R ^{13a} , R ^{15a} , p und n wie oben definiert sind.	
	Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel A oder deren Salze, in denen	
	R ^{1a} und R ^{3a}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Methyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ , Nitro, Trifluormethyl, Methylthio, -SO ₂ CH ₃ , SO ₂ CH ₂ CH ₃ , SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ , SO ₂ CH ₂ Cl, -N(CH ₃) ₂ , OCH ₂ CH ₂ Cl, OCH ₂ CF ₃ , SO ₂ N(CH ₃) ₂ , Ethyl, n-Propyl oder [(C ₁ -C ₄)-Alkoxy]-carbonyl,
30	—	Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, S(O) _p R ^{10a} , (C ₁ -C ₃)-Alkyl, (C ₁ -C ₂)-Alkoxy, (C ₁ -C ₃)-Halogenalkyl oder (C ₁ -C ₂)-Halogenalkoxy,
35	R ^{4a} , R ^{5a} , R ^{6a} , R ^{7a} , R ^{8a} und R ^{9a}	unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Cyclopentyl, Hydroxy, Methylthio, Fluor, Chlor, Brom und Phenyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, und
	p	zwei bedeuten.
40	Die nachfolgenden Tabellen 1 bis 5 geben Beispiele für die oben genannten herbiziden 2-Acyl-1,3-dicarbonylverbindungen der Formel A. In den Tabellen beziehen sich die Bedeutungen der Reste jeweils auf die am Kopf der jeweiligen Tabelle angegebenen Formel.	

Tabelle 1



Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}	R ^{8a}	R ^{9a}	W ^a
1	Cl	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	CH
2	H	NO ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	C(CH ₃)
3	SO ₂ C ₂ H ₅	Cl	H	H	H	H	H	H	H	CH
4	SO ₂ C ₂ H ₅	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
5	NO ₂	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
6	Cl	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
7	Cl	NO ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
8	H	H	3-CF ₃ O	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
9	F	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH

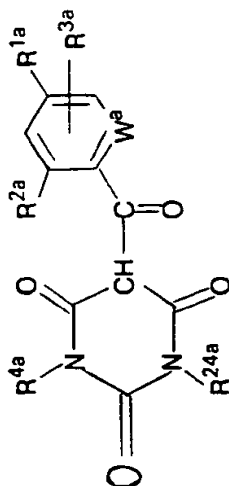
Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}	R ^{8a}	R ^{9a}	W ^a
10	SO ₃ CH ₃	Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	H	CH
11	H	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
12	H	NO ₂	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH
13	Cl	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH
14	NO ₂	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH
15	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	CH
16	SO ₂ CH ₃	Cl	3-OC ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	CH
17	H	CN	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
18	CF ₃	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	CH
19	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
20	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	H	H	H	H	CH
21	SO ₂ CH ₂ Cl	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
22	CF ₃	Cl	H	H	H	H	H	H	H	N

Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}	R ^{8a}	R ^{9a}	W ^a
23	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	H	H	H	H	N
24	CF ₃	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	OH	CH ₃	CH ₃	CH
25	H	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH
26	SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	SCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	CH
27	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH
28	SO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	H	H	H	H	H	CH
29	SCH ₂ CH ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H	CH
30	CF ₃	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
31	H	NO ₂	H	H	H	H	H	CH ₃	SCH ₃	CH
32	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	H	CH ₃	2-F-C ₆ H ₄	H	CH
33	Cl	NO ₂	H	H	H	H	H	H	2-F-C ₆ H ₄	CH
34	SO ₂ CH ₃	Cl	H	-C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	CH
35	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	CH

Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}	R ^{8a}	R ^{9a}	W ^a
36	Cl	NO ₂	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	CH
37	SO ₂ CH ₃	Cl	H	SCH ₃	H	H	H	H	H	CH
38	Cl	NO ₂	H	H	H	H	H	H	SCH ₃	CH
39	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	Br	H	H	H	H	CH
40	H	NO ₂	H	Br	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH
41	Cl	Cl	H	Cl	H	H	H	H	H	CH
42	CF ₃	NO ₂	H	F	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ -9
43	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
44	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
45	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH
46	CF ₃	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH
47	OCF ₂ H	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	CH
48	OCF ₂ H	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH

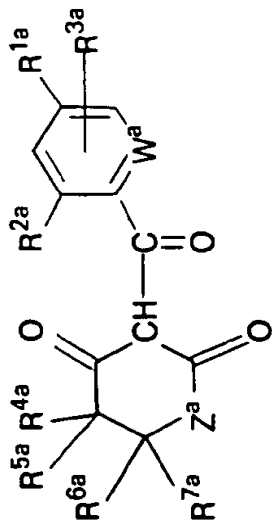
Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}	R ^{8a}	R ^{9a}	W ^a
49	SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	3-OCH ₂ - CH ₂ OCH ₃	H	H	H	H	H	H	CH

Tabelle 2



Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{22a}	R ^{24a}
1	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃
2	H	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃
3	SO ₂ C ₂ H ₅	Cl	3-CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃

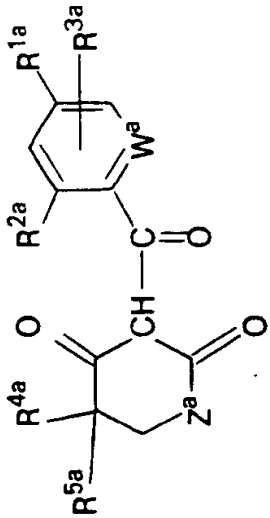
Tabelle 3



Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{6a}	R ^{7a}	Z ^a
1	Cl	Cl	H	H	H	≡ CH ₂		O
2	H	NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	O
3	Cl	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	H	O
4	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	CH ₃	H	CH ₃	S
5	Cl	NO ₂	H	H	H	H	H	N-CH ₂ CH ₂ CH ₃
6	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	H	H	N-CH ₂ CH ₂ CH ₃
7	Cl	NO ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	N-CH ₃
8	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	H	CH ₃	H	H	N-CH ₂ CH ₃

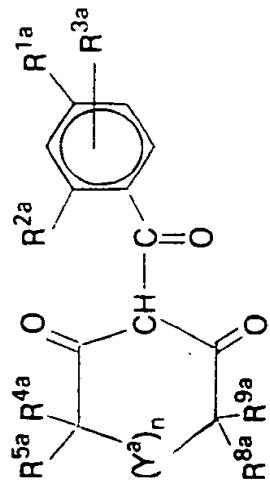
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 4



Bsp.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	Z ^a
1	Cl	Cl	H	H	H	O
2	H	NO ₂	H	CH ₃	H	O
3	Cl	NO ₂	H	CH ₃	H	O
4	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	CH ₃	S
5	Cl	NO ₂	H	H	H	N-CH ₂ CH ₂ CH ₃
6	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H	H	N-CH ₂ CH ₂ CH ₃
7	Cl	NO ₂	H	H	H	N-CH ₃
8	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	H	CH ₃	N-CH ₂ CH ₃

Tabelle 5



Bsp-Nr.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{8a}	R ^{9a}	Y ^a
1	Cl	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O
2	Cl	Cl	H	H	H	H	H	S
3	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	H	S
4	H	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
5	Cl	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
6	SO ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
7	SO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
8	SO ₂ CH ₂ Cl	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O

Bsp.-Nr.	R ^{1a}	R ^{2a}	R ^{3a}	R ^{4a}	R ^{5a}	R ^{8a}	R ^{9a}	Y ^a
9	SO ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	3-OCH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
10	SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
11	SO ₂ N(CH ₃) ₂	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
12	CF ₃	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
13	SO ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	3-Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C=O
14	Br	Br	3-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂
15	SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Br	3-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H	H	H	CH ₂
16	SO ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	3-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H	H	H	CH ₂

Auch Mischungen aus Verbindungen A und Sulfonylharnstoffderivaten und/oder Imidazolinonen sind erfindungsgemäß geeignet, mit den Safenern B eingesetzt zu werden; die Sulfonylharnstoffe und Imidazolinone dazu sind beispielsweise in der EP-A-0492366 (ZA-91/9981) beschrieben.

Folgende Gruppen von Verbindungen der Formeln B1 und B2 sind beispielsweise als Safener B für die oben erwähnten herbiziden Verbindungen A geeignet:

a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (d. h. der Formel B1, worin W = W1 und $(X)_n = 2,4\text{-Cl}_2$), vorzugsweise Verbindungen wie

(B1-1) 1-(2,4-dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO-91-/07874 (Int. Patentanmeldung Nr. PCT/EP 90/02020) beschrieben sind,

b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure (d. h. der Formel B1, worin W = W2 und $(X)_n = 2,4\text{-Cl}_2$), vorzugsweise Verbindungen wie

(B1-2) 1-(2,4-dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester,

(B1-3) 1-(2,4-dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester,

(B1-4) 1-(2,4-dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-pyrazol-3-carbonsäureethylester,

(B1-5) 1-(2,4-dichlorphenyl)-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester,

und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben sind,

c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (d. h. der Formel B1, worin W = W3 und $(X)_n = 2,4\text{-Cl}_2$), vorzugsweise Verbindungen wie

(B1-6) 1-(2,4-dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (Fenchlorazol)

und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0174562 und EP-A-0 346 620);

d) Verbindungen des Typs Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure (d. h. der Formel B1, worin W = W4 und $(X)_n = 2,4\text{-Cl}_2$), vorzugsweise Verbindungen wie

(B1-7) 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester

und verwandte Verbindungen, wie sie in WO-91/08202 (Int. Patentanmeldung Nr. PCT/EP 90/01966) beschrieben sind,

e) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäureester, z.B.

(B1-8) 1-(2,4-Dichlorphenyl)pyrazolin-3-carbonsäureethylester-5-carbonsäure-t-butylester,

wie sie in WO-91/07874 beschrieben sind,

f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure (d. h. der Formel B2, worin $(Y)_n = 5\text{-Cl}$, Z = OR¹, R¹ = CH₂), vorzugsweise Verbindungen wie

(B2-1) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-1-methyl-hex-1-ylester,

(B2-2) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-1,3-dimethyl-but-1-ylester,

(B2-3) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-4-methyl-pent-2-ylester,

(B2-4) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-heptylester,

(B2-5) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-allyloxy-1-methyl-ethylester,

(B2-6) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäureethylester,

(B2-7) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-phenoxyethylester,

(B2-8) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-methyl-1-propen-3-ylester,

(B2-9) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-methyl-3-oxo-butylester,

(B2-10) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(pent-3-yliden-iminooxy)-ethylester,

(B2-11) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylester

(B2-12) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-(allyloxycarbonyl)-methylester,

(B2-13) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(isopropyliden-iminooxy)-ethylester,

(B2-14) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-trimethylsilylmethylester,

(B2-15) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2(trifluormethylcarbonylamino)-ethylester,

(B2-16) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(methoxyimino)-propylester,

(B2-17) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-4-(acetoxymino)-pentylester,

(B2-18) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(benzamido)-ethylester,

(B2-19) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-4-(hydroxyimino)-pentylester,

(B2-20) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(acetoxymino)-ethylester,

(B2-21) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(2-methyl-prop-2-en-1-yl)-ethylester,

(B2-22) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-3-(propargyloxy)-propylester,

(B2-23) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-dimethylamid,

(B2-24) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-N-(2-acetoxymino-ethyl)-amid,

(B2-25) 2-(5-Chlor-8-chinolinox)-essigsäure-2-(allyloxy)-propylester

und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-94 349 (US-A4,902,340), EP-A-0191736 (US-A-4,881,966) und der Deutschen Patentanmeldung P 4041121.4 beschrieben sind.

Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis f) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Verbindungen A in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schädnpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert und z. B. auf Kulturen wie Weizen, Gerste,

Mais und andere Gramineen-Kulturen ausgedehnt werden, in denen bisher ein Einsatz der Herbizide nicht möglich oder nur beschränkt, das heißt, in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung möglich war.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 1:10 bis 5:1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide und Mais.

Die Safener vom Typ B können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid im Nachaufaufverfahren. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Im Vergleich zur Methode mit Saatbeizung stellt die Methode mit gemeinsamer Anwendung von Herbizid und Safener im Machaufaufverfahren einen bedeutenden praktischen Vorteil dar. Der Landwirt spart durch einen Arbeitsgang der gemeinsamen Ausbringung wesentliche Kosten und muß vor allem keine arbeitsaufwendige Saatgutbeizung durchführen, wozu spezielles Beizgerät erforderlich ist. Der arbeitstechnische Aufwand für die zusätzliche Ausbringung des Safeners ist demgegenüber praktisch zu vernachlässigen, zumal wenn Herbizid und Safener als fertige Formulierung eingesetzt und ausgebracht werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und sind in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von herbiziden Verbindungen A, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der genannten Formeln B1 oder B2 vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid A, vorzugsweise zusammen mit dem Herbizid A im Machaufaufverfahren, auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Verbindungen B und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind.

Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handboek, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluent and Carriers", 2nd Ed., Darland Books; Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff und/oder Safener außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoethylmethyltaurinsäures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes oder Wirkstoffes und/oder Safeners in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes und/oder Safeners mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes und/oder Safeners auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt. Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I).

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lö-

sungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Besonders gute Wirksamkeiten der erfindungsgemäßen Mittel können erzielt werden, wenn zusätzlich zu den in den Formulierungen enthaltenen Tensiden weitere Netzmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 0,5 Gew.-% im Tank-mix-Verfahren zugesetzt werden, z. B. nichtionische Netzmittel oder Netzmittel vom Typ der Fettalkoholpolyolethersulfate (siehe z. B. DE-A-4029304 = EP-A-0476555 oder ZA-91/7266).

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der "Safener".

A. Formulierungsbeispiele

10

a) Ein Stäubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung des Typs B oder eines Wirkstoffgemischs aus einer herbiziden Verbindung A und einem Safener vom Typ B und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

15

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung des Typs B oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid A und einem Safener vom Typ B, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

20

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung des Typs B oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid A und einem Safener vom Typ B, 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether ([®]Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

25

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung des Typs B oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid A und einem Safener B, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

30

75 Gew.-Teile einer Verbindung B oder eines Wirkstoffgemischs aus
Herbizid A und einem Safener B,

10 " ligninsulfonsaures Calcium,

5 " Natriumlaurylsulfat,

35

3 " Polyvinylalkohol und

7 " Kaolin

40

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

45

25 Gew.-Teile einer Verbindung B oder eines Wirkstoffgemischs aus einem
Herbizid A und einem Safener B,

5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

50

2 " oleoymethyltaurinsaures Natrium,

1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,

17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und

55

50 " Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Biologische Beispiele

Die Kulturpflanzen, Unkräuter und Ungräser wurden im Freiland oder im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 4- bis 5-Blattstadium herangezogen und dann erfindungsgemäß mit Verbindungen vom Typ A) und B) im Machaufaufverfahren behandelt. Die Verbindungen vom Typ A) und B) wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Pflanzenschädigung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Die Ergebnisse der folgenden Tabellen 6 und 7 veranschaulichen, daß die erfindungsgemäßen eingesetzten Verbindungen vom Typ B starke Herbizidschäden an Kulturpflanzen effektiv reduzieren können. Selbst bei starken Überdosierungen der Herbizide werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert und geringere Schäden völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und Verbindungen vom Typ B eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Kulturen wie Getreide und Mais.

Tabelle 6: Gewächshausversuch

5				% Schädigung an Kulturpflanzen und Unkräutern		
	Herbizid [Tab./Nr.]	Safener	Dosis [g AS/ha]	Weizen	APSV	GAAP
10	Tab. 1, Bsp. Nr. 20	-	1000 500 250 125	60 55 30 10	93 70 60 50	99 99 85 75
15	Tab. 1, Bsp. 20	+ B1-1	1000 + 1000 500 + 500 250 + 250 125 + 125	0 0 0 0	95 90 80 70	99 98 90 70
20	Tab. 1, Bsp. 20	+ B1-6	1000 + 1000 500 + 500 250 + 250 125 + 125	0 0 0 0	95 95 85 50	98 93 90 65
25	Tab. 1, Bsp. 20	+ B2-1	1000 + 1000 500 + 500 250 + 250 125 + 125	0 0 0 0	90 85 80 60	97 94 90 75
30	Tab. 1, Bsp. 20	+ B1-7	1000 + 1000 500 + 500 250 + 250 125 + 125	0 0 0 0	90 80 75 70	90 85 75 65
35	Bsp. von Tab. 1, Nr. 20: 2-[2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-benzoyl]-1,3-cyclohexandion Versuchsbedingungen: Gewächshausversuch; Pflanzenstadien: 4 Blätter bzw. 2 Blattquirle bei GAAP.					
40	APSV	=	Apera spica venti = Windhalm			
	GAAP	=	Galium aparine = Klettenlabkraut			

45

50

55

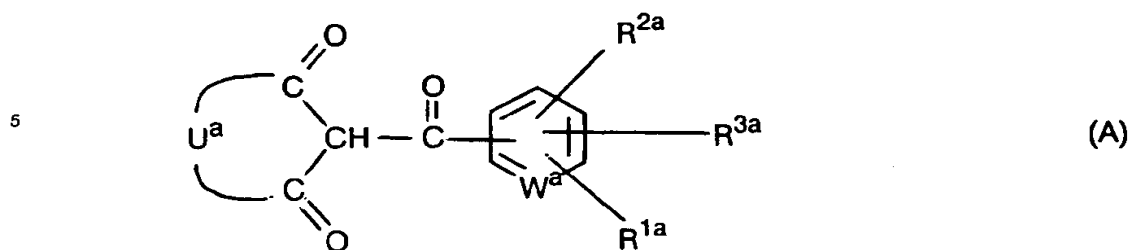
Tabelle 7: Topfversuch unter Freilandbedingungen

Herbizid	Safener [g AS/ha]	Dosis	Weizen	Gerste	Mais
<hr/>					
Tab. 1, Bsp.-Nr. 47	-	1000	70	50	70
		500	50	30	60
		250	30	20	50
		125	20	10	30
"	+ B2-2	1000 + 1000	20	20	30
		500 + 250	5	10	10
		250 + 125	0	0	0
		125 + 620	0	0	0
"	+ B1-1	1000 + 500	10	20	10
		500 + 250	0	0	5
		250 + 125	0	0	0
		125 + 62	0	0	0
Tab. 1, Bsp.-Nr. 48	-	1000	90	80	95
		500	80	70	90
		250	70	60	80
		125	60	50	70
"	+ B2-1	1000 + 500	30	40	30
		500 + 250	10	20	5
		250 + 125	0	0	0
		125 + 62	0	0	0
"	+ B1-2	1000 + 500	20	30	40
		500 + 250	10	10	10
		250 + 125	0	0	0
		125 + 62	0	0	0

Versuchsbedingungen: 13 cm Topf im Freiland; Getreidestadium: Anfang der Bestockung; Maisstadium: 4 Blätter; Bonitur: 4 Wochen nach Behandlung.

Patentansprüche

- Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe der 2-acylierten 1,3-Dicarbonylverbindungen der Formel A oder deren Salze,

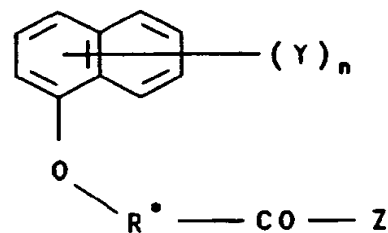
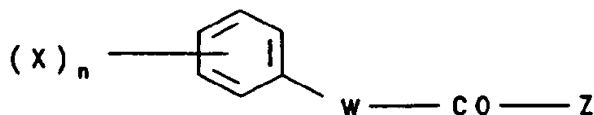


worin

- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- R^{1a} und R^{3a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, CN, NO₂, S(O)_mR^{11a}, NR^{12a}R^{13a}, NR^{14a}C(O)R^{15a}, C(O)R^{16a} oder OCH₂CH₂OR^{21a},
 R^{2a} Halogen, CN, NO₂, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy, S(O)_pR^{10a}, -O-S(O)₂R^{10a}, N(R^{20a})-S(O)₂R^{19a},
 W^a Stickstoff oder CH,
 R^{10a} Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy,
 R^{11a} Alkyl, Halogenalkyl, Phenyl oder Benzyl, wobei die letzten zwei Reste am Phenylring unsubstituiert oder substituiert sind, oder NR^{17a}R^{18a},
 R^{12a}, R^{13a} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl,
 R^{14a} Wasserstoff oder Alkyl,
 R^{15a} Wasserstoff oder Alkyl,
 R^{16a} Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy,
 R^{17a}, R^{18a} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl,
 R^{19a}, R^{20a} unabhängig voneinander Alkyl oder Halogenalkyl,
 R^{21a} Wasserstoff oder Alkyl,
 p null oder eins und
 U^a und die daran gebundene Gruppe der Formel -CO-CH-CO- zusammen einen Ring mit 5 bis 6 Ringgliedern bedeuten, der carbocyclisch oder heterocyclisch ist, und neben den beiden Oxo-Gruppen nicht substituiert oder aber substituiert ist,

bedeuten, und

B) eine oder mehrere Verbindungen der Formeln B1 und B2,



worin

- 55
- X Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder C₁-C₄-Halogenalkyl ist,
 Y Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder C₁-C₄-Halogenalkyl ist,
 R* eine C₁-C₂-Alkylkette, die noch mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiert sein kann, vorzugsweise -CH₂- ist,
 Z OR¹, SR¹ oder NR¹R, vorzugsweise einen Rest der Formel OR¹, NHR¹ oder N(CH₃)-R¹, insbesondere der Formel OR¹ ist,

R unabhängig von R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Phenyl oder substituiertes Phenyl ist oder

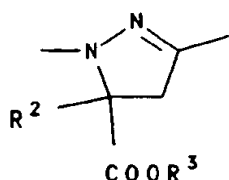
R und R¹ gemeinsam mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen bedeuten, der unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder substituiertes Phenyl substituiert ist,

R¹ unabhängig von R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl ist,

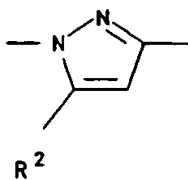
wobei jeder vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₂-C₈-Alkynylthio, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkynyloxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy, Cyano, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, (C₁-C₈-Alkoxy)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkenyloxy)-carbonyl, (C₁-C₈-Alkylthio)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkynylthio)-carbonyl, (C₁-C₈-Alkyl)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkenyl)-carbonyl, (C₂-C₈-Alkynyl)-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)-C₁-C₆-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkylimino)-C₁-C₆-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkoxyimino)-C₁-C₆-alkyl, (C₁-C₈-Alkyl)-carbonylamino, (C₂-C₈-Alkenyl)-carbonylamino, (C₂-C₈-Alkynyl)-carbonylamino, Aminocarbonyl, (C₁-C₈-Alkyl)-aminocarbonyl, Di-(C₁-C₆-alkyl)-aminocarbonyl, (C₂-C₆-Alkenyl)-aminocarbonyl, (C₂-C₆-Alkynyl)-aminocarbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)-carbonylamino, (C₁-C₈-Alkyl)-amino-carbonylamino, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO₂, C₁-C₄-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C₂-C₆-Alkenyl)-carbonyloxy, (C₂-C₆-Alkynyl)-carbonyloxy, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl-(C₁-C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₆-alkoxy, Phenoxy-(C₁-C₆-alkoxy)-carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₆-alkyl)-carbonylamino, wobei die letztgenannten 9 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR'₃, -O-SiR'₃, (R')₃Si-C₁-C₆-alkoxy, -CO-O-NR'₂, -O-N = CR'₂, -N = CR'₂, -O-NR'₂, -CH(OR')₂ und O-(CH₂)_m-CH(OR')₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C₂-C₆-Alkylkette und m = 0 bis 6 bedeuten, und einen Alkoxyrest der Formel R''O-CR'''(OR'')-C₁-C₆-alkoxy, worin die R'' unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen eine C₁-C₆-Alkylengruppe und R''' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, substituiert ist,

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und

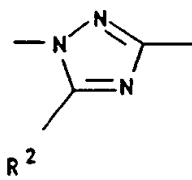
W ein divalenter heterocyclischer Rest mit 5 Ringatomen der Formel W1 bis W4 ist,



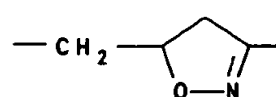
(W1)



(W2)



(W3)



(W4)

worin

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Haloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und

R³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Haloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Hydroxya-

lky, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl sind,
in einer wirksamen Menge enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

5 R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkynyl ist,
wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder
ein- oder mehrfach durch Halogen oder ein- oder zweifach, vorzugsweise bis zu einfach durch
Reste aus der Gruppe enthaltend Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyloxy,
10 C₂-C₄-Alkynyloxy, Mono- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-amino, (C₁-C₄-Alkoxy)-carbonyl, (C₂-C₄-Alken-
yloxy)-carbonyl, (C₂-C₄-Alkynyloxy)-carbonyl, (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, (C₂-C₄-Alkenyl)-carbonyl,
(C₂-C₄-Alkynyl)-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)-C₁-C₄-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkylimino)-C₁-C₄-alkyl, 1-
(C₁-C₄-Alkoxyimino)-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenyl-
15 (C₁-C₄-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₄-alkoxy, Phenoxy-(C₁-C₄-alkoxy)-carbonyl,
wobei die letztgenannten 6 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch
Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-
Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR'₃, -O-N = CR'₂, -N =
20 CR'₂ und -O-NR'₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasser-
stoff, C₁-C₂-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus
der Gruppe Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy
und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C₄-C₅-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formeln B1 und B2

25 X Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl und
Y Halogen, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl
bedeuten.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel B2

30 Y Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkyl und n eine Zahl von 1 bis 3,
Z ein Rest der Formel OR¹,
R* CH₂ und
R¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Haloalkyl oder (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, 1-(Hydroxyimino)-
C₁-C₄-alkyl, 1-(C₁-C₄-Alkylimino)-C₁-C₃-alkyl, 1-(C₁-C₂-Alkoxyimino)-C₁-C₃-alkyl,
35 bedeuten.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel A

R^{1a} und R^{3a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-
C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, CN,
40 NO₂, S(O)_mR^{11a}, NR^{12a}R^{13a}, NR^{14a}C(O)R^{15a}, C(O)R^{16a},
OCH₂CH₂OR^{21a},
R^{2a} Halogen, CN, NO₂, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloge-
nalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, S(O)_pR^{10a}, -O-S(O)₂R^{10a}, N(R^{20a})-S-
(O)₂R^{19a},
45 W^a Stickstoff oder CH,
U^a eine divalente Gruppe der Formel -X^a-(Y)_n-Z^a,
X^a CR^{4a}R^{5a} oder N-R^{22a},
Y^a CR^{6a}R^{7a}, Carbonyl, Sauerstoff, Schwefel, N-R^{23a} oder C = CH₂,
Z^a CR^{8a}R^{9a}, N-R^{24a}, Sauerstoff oder Schwefel,
50 R^{4a}, R^{5a}, R^{6a}, R^{7a}, R^{8a} und R^{9a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, (C₁-C₄)-
Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, [(C₁-C₄)-Alkoxy]-carbonyl, (C₃-C₆)-Cyclo-
alkyl oder Phenyl, wobei die letztgenannten 5 kohlenwasserstoff-
haltigen Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halo-
genatome substituiert sind,
55 R^{10a} (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy,
R^{11a} (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl,
Benzyl oder NR^{17a}R^{18a},
R^{12a}, R^{13a} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

- R^{14a}
 R^{15a}
 R^{16a}
- (C₁-C₄)-Alkyl oder Wasserstoff,
 (C₁-C₄)-Alkyl oder Wasserstoff,
 Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy,
- 5 R^{17a} , R^{18a}
 R^{19a} , R^{20a}
 R^{21a} , R^{22a} , R^{23a} und R^{24a}
 m, n und p
- unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,
 unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl,
 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl und
 unabhängig voneinander null oder eins bedeuten.
- 10 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel A
- R^{1a} und R^{3a}
- unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, -SO₂R^{11a}, NR^{12a}R^{13a}, -N(CH₃)-C(O)R^{15a}, [(C₁-C₄)-Alkoxy]-carbonyl, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, OCH₂CH₂OR^{21a}, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkylthio,
- 15 R^{2a}
- Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, S(O)_pR^{10a}, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl oder (C₁-C₂)-Halogenalkoxy,
- U^a
 W^a
 X^a
 Y^a
 Z^a
- 20 eine divalente Gruppe der Formel -X^a-(Y)_n-Z^a-,
 Stickstoff oder CH,
 CR^{4a}R^{5a} oder N-R^{22a}
 CR^{6a}R^{7a}, Carbonyl, Sauerstoff, Schwefel, N-R^{23a} oder C = CH₂,
 CR^{8a}R^{9a}, N-R^{24a}, Sauerstoff oder Schwefel,
- R^{4a} , R^{5a} , R^{6a} , R^{7a} , R^{8a} und R^{9a}
- unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₄-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₂)-Alkylthio und Phenyl, wobei die letztgenannten 4 kohlenwasserstoffhaltigen Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sind, und
- 25 R^{21a} , R^{22a} , R^{23a} und R^{24a}
- unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten.
- 30 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel A
- R^{1a} und R^{3a}
- unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Methyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, OCH₂CH₂OCH₃, Nitro, Trifluormethyl, Methylthio, -SO₂CH₃, SO₂CH₂CH₃, SO₂CH₂CH₂CH₃, SO₂CH₂Cl, -N(CH₃)₂, OCH₂CH₂Cl, OCH₂CF₃, SO₂N(CH₃)₂, Ethyl, n-Propyl oder [(C₁-C₄)-Alkoxy]-carbonyl,
- 35 R^{2a}
- Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, S(O)_pR^{10a}, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl oder (C₁-C₂)-Halogenalkoxy,
- R^{4a} , R^{5a} , R^{6a} , R^{7a} , R^{8a} und R^{9a}
- 40 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Cyclopentyl, Hydroxy, Methylthio, Fluor, Chlor, Brom und Phenyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, und
- p
- zwei bedeuten.
- 45 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Safener B zu Herbizid A von 1 : 10 bis 10 : 1 ist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 99 Gewichtsprozent Wirkstoffe A und B und 1 bis 99,9 Gew.-% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-% eines Tensides enthalten.
- 50 10. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer oder mehrerer Verbindungen B (Safener) des in Anspruch 1 definierten Typs B vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid A nach Anspruch 1 auf die Pflanzen Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.
- 55 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Safener B in einer Aufwandmenge von 0,001 bis 5 kg/ha Aktivsubstanz und einem Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid von 1:10 bis 10:1

appliziert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanzen Getreidepflanzen, Maispflanzen oder Reispflanzen sind.

5

13. Verwendung von Verbindungen B nach Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Wirkungen der herbiziden Verbindungen der Formel A oder deren Salzen, wie sie in Anspruch 1 definiert sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 551 650 A3**

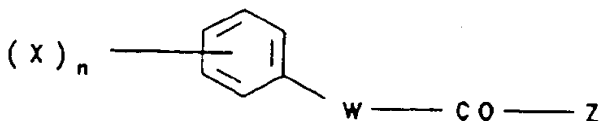
(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **92121984.6**(51) Int. Cl.⁵: **A01N 25/32, A01N 43/80,
A01N 43/653, A01N 43/56,
A01N 43/42, A01N 35/06**(22) Anmeldetag: **24.12.92**(30) Priorität: **31.12.91 DE 4143253**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.07.93 Patentblatt 93/29(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **02.02.94 Patentblatt 94/05**(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**— **D-65926 Frankfurt(DE)**(72) Erfinder: **Ort, Oswald, Dr.
Eppenhainerstrasse 14
W-6246 Glashuetten 2(DE)
Erfinder: Willms, Lothar, Dr.
Lindenstrasse 17****W-5416 Hillscheid(DE)**Erfinder: **Zeiss, Hans-Joachim, Dr.****Auf der Krautweide 4****W-6231 Sulzbach/Ts.(DE)**Erfinder: **Müller, Stephan, Dr.****In den Padenwiesen 45****W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)**Erfinder: **Stark, Herbert, Dr.****Gimbacher Tann 15****W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)**Erfinder: **Schütze, Rainer, Dr.****Pfahlgrabenstrasse 50****W-6270 Idstein/Ts.(DE)**Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.****Doorner Strasse 53d****W-6450 Hanau(DE)**Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.****Eichenweg 26****W-6239 Eppstein/Ts.(DE)**(54) **Kombinationen aus Herbiziden und pflanzenschützenden Stoffen.**

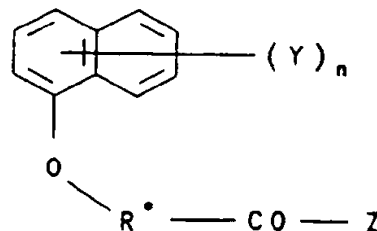
(57) Herbizid-Safener-Kombinationen aus

A) Herbiziden aus der Gruppe der 2-acylierten 1,3-Dicarbonylverbindungen oder deren Salzen, und

B) Safenern B1 und/oder B2



(B1)



(B2)

EP 0 551 650 A3

EP 0 551 650 A3

wie sie in Anspruch 1 definiert sind,
eignen sich für die Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen wie Getreide, Mais und Reis.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 92 12 1984 - 6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	WO-A-91 05469 (HOECHST) * Seite 1, Zeile 27 - Seite 2, Zeile 25 * * Seite 5, Zeile 16 - Zeile 25 * * Seite 11, Zeile 20 - Zeile 25 * * Seite 30, Zeile 18 - Zeile 39 * * Ansprüche 1,8,10 * ---	1-13	A01N25/32 A01N43/80 A01N43/653 A01N43/56 A01N43/42 A01N35/06
D,Y	EP-A-0 298 680 (ICI AMERICAS) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 2 * * Seite 3, Zeile 35 - Seite 17, Zeile 51 * ---	1-13	
D,Y	WO-A-91 07874 (HOECHST) * Seite 1, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 38 * * Seite 6, Zeile 14 - Seite 7, Zeile 2 * * Seite 8, Zeile 14 - Zeile 28 * * Seite 17 - Seite 20; Tabelle 1 * ---	1-13	
D,Y	EP-A-0 333 131 (HOECHST) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 29 * * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 9 * * Seite 8 - Seite 49; Tabelle 1 * ---	1-13	
Y	EP-A-0 174 562 (HOECHST) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 33 * * Seite 8, Zeile 1 - Zeile 31 * * Seite 9, Zeile 37 - Seite 10, Zeile 6 * * Seite 24 - Seite 31; Tabelle 1 * ---	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) A01N
D,Y	WO-A-91 08202 (HOECHST) * Seite 1, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 3 * * Seite 7, Zeile 4 - Zeile 37 * * Seite 9, Zeile 1 - Zeile 15 * * Seite 18 - Seite 28; Tabelle 1 * ---	1-13	
D,A	EP-A-0 298 679 (ICI AMERICAS) * das ganze Dokument * ---	1-13	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschließdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	23. November 1993	LAMERS, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	

EPF FORM 150 03.82 (P/MCO)



Europäisches
Patentamt

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthält bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden.
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen.

nämlich:

Siehe Blatt -B-

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind.
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen.
- nämlich Patentansprüche:



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 92 12 1984

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 17, 25. April 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 145356d, Z.EKLER ET AL. 'Synergism and antagonism of herbicides with monooxygenase inhibitors' * Zusammenfassung * & PROC. BR. CROP PROT. CONF.-WEEDS Bd. 3, 1987 Seiten 1105 - 1112 ---	1-13	
Y	EP-A-0 293 062 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 44 * * Seite 6, Zeile 50 - Seite 8, Zeile 20 * * Seite 8, Zeile 58 - Seite 9, Zeile 17 * ---	1-13	
E	EP-A-0 531 271 (MONSANTO) * Seite 3, Zeile 25 - Zeile 50 * * Seite 4, Zeile 38 - Zeile 39 * * Seite 4, Zeile 56 * * Seite 7, Zeile 49 - Zeile 51 * * Seite 7, Zeile 55 * * Seite 79, Zeile 55 - Zeile 57 * ---	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 254 222 (HOECHST) * Seite 2, Zeile 9 - Zeile 48 * * Seite 3, Zeile 38 - Zeile 44 * * Seite 4, Zeile 12 - Zeile 17 * -----	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemet DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. November 1993	Prüfer LAMERS, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.82) (PO/CEN)



Europäisches
Patentamt

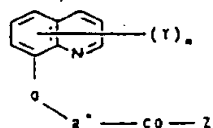
EP 92 12 1984 -B-

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentsanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Patentansprüche: 1-13 (teilweise)

Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere Herbizide der Formel A oder deren Salze und eine oder mehrere Verbindungen der Formel B1 sowie gegebenenfalls zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel

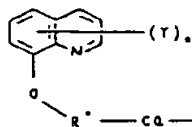


in einer wirksamen Menge enthalten,

- Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gemäss Ansprüchen 10-12,
- Verwendung der genannten Verbindungen gemäss Anspruch 13.

2. Patentansprüche: 1-13 (teilweise)

Herbizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere Herbizide der Formel A oder deren Salze und eine oder mehrere Verbindungen der Formel



in einer wirksamen Menge enthalten,

- Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gemäss Ansprüchen 10-12,
- Verwendung der genannten Verbindungen gemäss Anspruch 13.

n.b.

Für die Definition der Gegenstände wurde - unter Berücksichtigung der in der Beschreibung angegebenen Beispiele für die Verbindungen des 8-Chinolinoxycarbonsäure-Types - davon ausgegangen, dass die in den Ansprüchen angegebene Formel B2 einen Fehler enthält.